

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

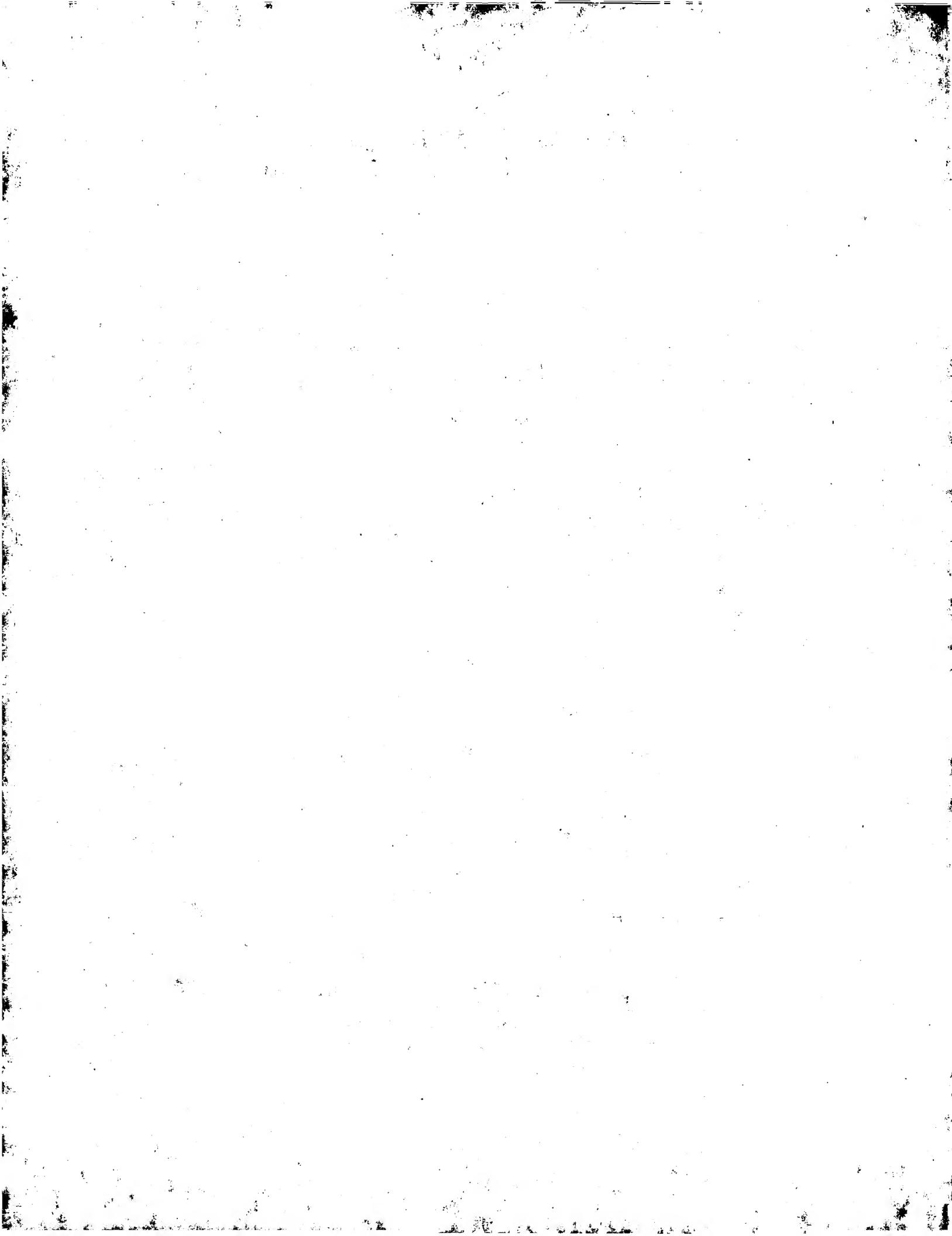
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



= NO Engl. equivalent available? BCS 02-1006
BM

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 47/36		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/34482 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. August 1998 (13.08.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00413		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TM, TR, UA, US, UZ, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 1998 (04.02.98)		Veröffentlicht	
(30) Prioritätsdaten: 197 04 276.7 5. Februar 1997 (05.02.97) DE		<i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BRATZ, Matthias [DE/DE]; Sachsenweg 10, D-67117 Limburgerhof (DE). JÄGER, Karl-Friedrich [DE/DE]; Weinbietstrasse 18, D-67117 Limburgerhof (DE). BERGHAUS, Rainer [DE/DE]; Rotkehlchenweg 25, D-67346 Speyer (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: SULPHONYLUREA AND/ADJUVANT BASED SOLID MIXTURES			
(54) Bezeichnung: FESTE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON SULFONYLHARNSTOFFEN UND ADJUVANTEN			
(57) Abstract			
The invention relates to solid mixtures containing a) an active substance from the group of sulphonylureas and b) a surfactant containing sulphate or sulphonate.			
(57) Zusammenfassung			
Feste Mischungen, enthaltend a) einen Wirkstoff aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, und b) ein sulfat- oder sulfonathaltiges Tensid.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakia
AT	Oesterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Leitland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NB	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Feste Mischungen auf der Basis von Sulfonylharnstoffen und Adjuvantien

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft feste Mischungen auf der Basis von Sulfonylharnstoffen und Adjuvantien.

10 Sulfonylharnstoffe (im folgenden mit "SU" bezeichnet) sind eine Gruppe von hochaktiven Herbiziden, die in weiten Bereichen des Pflanzenschutzes Anwendung finden.

Bedingt durch den Mechanismus der Wirkstoffaufnahme über das
15 Blatt kann die Wirkung von SU durch Zusatz oberflächenaktiver Stoffe wie Netzmittel zur Spritzbrühe verbessert werden (vgl. Green et al., ANPP, Seizieme conference du columa - Journees internationales sur la lutte contre les mauvaises herbes 1995, S. 469-474; "DPX-KG 691 - A new surfactant for sulfonyl urea herbicides").
20

In der Literatur werden als geeignete Netzmittel u.a. Öl-Adjuvantien (Nalejewa et al., Weed Technol. 1995, 9, S. 689-695) oder Alkoholethoxylate (s.o. sowie Dunne et al., Weed Science 1994, 25 42, S. 82-85; Green, Weed Technol. 1993, 7, S. 633-640) als besonders geeignet beschrieben. Diese Stoffe werden in der landwirtschaftlichen Praxis als Tank-Mix-Additive vom Landwirt der Spritzbrühe zugesetzt. Dabei wird die Mischung aus SU-Herbizid und oberflächenaktivem Stoff erst kurz vor der Anwendung im
30 Spritztank hergestellt.

Kommerziell erhältlich ist z.B. ein Doppelpack mit dem Handelsnamen CATO® (Du Pont de Nemours), welcher aus einem 25 %igen wasserdispergierbaren Granulat des Wirkstoffs Rimsulfuron (Komponente A) und einem separat abgepackten Netzmittel (Komponente B) bestehend aus einer Mischung aus 2-Butoxyethanol, polyethoxyliertem Tallowamin und Nonylphenylpolyethylenglykolether besteht. Zur Anwendung werden beide Komponenten wie oben beschrieben im Spritztank gemischt.
35

40 In der Praxis wäre es wünschenswert, Fertigformulierungen einzusetzen zu können, in denen ein wirkungssteigerndes Netzmittel bereits enthalten ist, um die problematische Mischung unmittelbar vor der Anwendung zu vermeiden. Auf diese Weise könnten logistische Probleme und Mischungsfehler beim Ansetzen der Spritzbrühe vermieden werden. Ferner sind Festformulierungen generell
45

2

aus anwendungstechnischer Sicht bei der Gestaltung und Entsorgung
der Verpackungen vorteilhaft.

Aus der Literatur ist weiterhin bekannt, daß Formulierungen, die
5 Sulfonylharnstoffe enthalten, bezüglich der Stabilität der Wirk-
stoffe problematisch sind, da der Wirkstoff sich unter ungünsti-
gen Bedingungen im Lauf der Zeit zersetzen kann. Die gewünschte
herbizide Wirkung ist dann nicht mehr gegeben. Die Tendenz zur
Zersetzung ist auch hinsichtlich der Registrierungsanforderungen
10 problematisch, da bei der Registrierung bestimmte Mindestanforde-
rungen an die Stabilität von PS-Wirkstoffen in Formulierungen ge-
stellt werden.

In der JP-A 62/084004 wird die Verwendung von Calciumcarbonat und
15 Natrium-tripolyphosphat zur Stabilisierung von SU-haltigen Formu-
lierungen beschrieben.

Die JP-A 63/023806 beschreibt eine Problemlösung durch Verwendung
spezieller Trägerstoffe und Pflanzenöle zur Herstellung fester
20 SU-haltiger Formulierungen. Die JP-A 08/104603 beschreibt ähn-
liche Effekte bei der Verwendung von epoxydierten natürlichen
Ölen. Beide vorstehend genannten Anmeldungen haben als gemeinsa-
mes Merkmal die Inkorporation von Pflanzenölen in der Festformu-
lierung, um neben einer verbesserten Stabilität die wirkungsstei-
25 gernden Effekte dieser als Adjuvantien wirksamen Stoffe zu nut-
zen.

Bei der Einarbeitung von Pflanzenölen in flüssige Formulierungen
(in der Regel Suspensionskonzentrate) werden ähnliche Effekte
30 ausgenutzt (vgl. EP-A 313317 und EP-A 554015).

Aus dem Stand der Technik ist auch bekannt, daß sulfat- oder sul-
fonathaltige Tenside als Netzmittel/Adjuvantien verwendet werden
können.

35 In der EP-A 378 895 und der WO92/12637 sind sulfat- oder sulfona-
thaltige Tenside mit dem Wirkstoff N-Phosphono-Methylglycin in
Feststoffformulierungen beschrieben.

40 In der EP-A 413 267 wird die Verwendung von sulfat- oder sulfona-
thaltigen Tensiden mit den Wirkstoffen Glufosinate-Ammonium und
Fenozaprop-Ethyl beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Festformulierungen mit Sulfonylharnstoffen als Wirkstoffen zur Verfügung zu stellen, die Adjuvantien bereits in der Festformulierung enthalten und bisher bekannten Festformulierungen überlegen sind.

5

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch feste Mischungen gelöst, die enthalten

- a) einen Sulfonylharnstoff und
- 10 b) ein Adjuvant aus der Gruppe der sulfat- oder sulfonathaltigen Tenside.

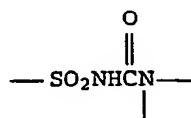
Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Verwendung von sulfat- oder sulfonathaltigen Tensiden als Netzmittel in SU-haltigen Feststoffformulierungen eine ausgeprägte Stabilisierung des Wirkstoffs im Vergleich zu anderen Netzmitteln (z.B. ethoxylierten Fettaminen oder Alkoholethoxylaten) auftritt. Dieser Effekt ist vor allem dann zu beobachten, wenn neben herbiziden Wirkstoffen 20 wasserlösliche anorganische Salze wie Ammoniumsulfat oder Kaliumsulfat vorhanden sind. Besonders deutlich wird die Stabilisierung wenn das Netzmittel in der für die biologische Wirkung erforderlichen Konzentration eingesetzt wird.

25 Durch Mischung der SU mit anderen Wirkstoffen, sulfat- oder sulfonathaltigen Tensiden und Ammoniumsulfat lassen sich lagerstabile Fertigformulierungen mit guter biologischer Wirkung erhalten.

30 Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mischungen gefunden sowie deren Verwendung als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung unerwünschter Schadpflanzen.

Als Sulfonylharnstoff a) kommen generell Verbindungen mit der 35 Struktureinheit

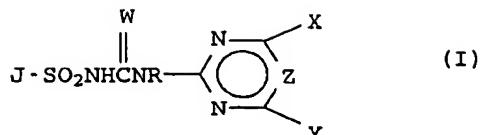
40



in Betracht.

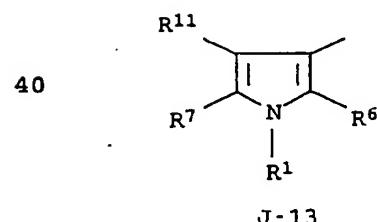
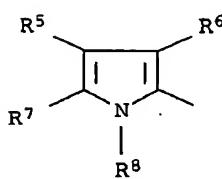
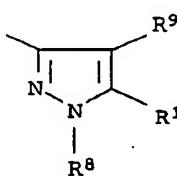
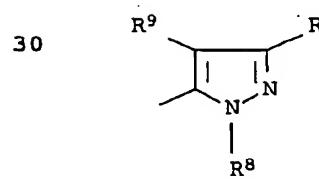
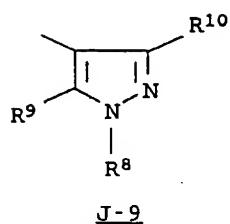
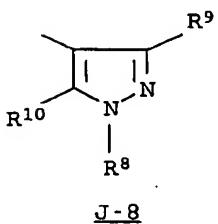
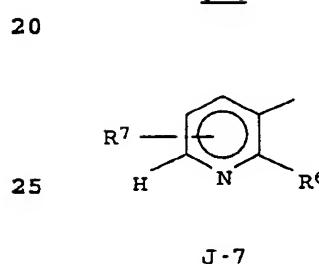
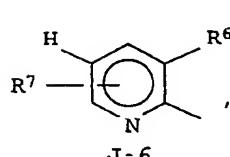
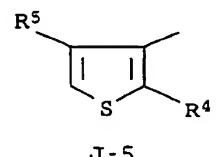
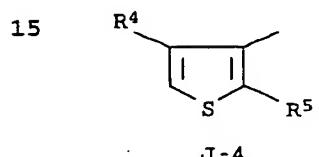
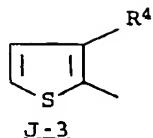
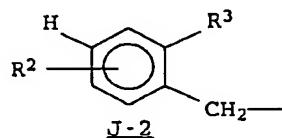
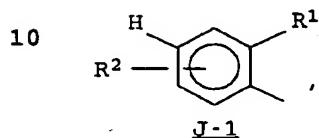
Bevorzugt werden SU der folgenden Strukturen I:

45

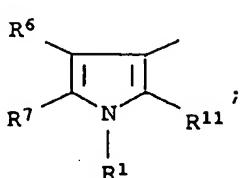


5

wobei J folgende Bedeutung hat:



oder



45

wobei die Substituenten R bis R¹⁸ folgende Bedeutung haben:

R: H oder CH₃;

R¹: F, Cl, Br, NO₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₃-C₄-Cycloalkyl,
C₂-C₄ Haloalkenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy,
5 C₂-C₄-Alkoxyalkoxy, CO₂R¹², C(O)NR¹³R¹⁴, SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷,
C(O)R¹⁸, CH₂CN oder L;

R²: H, F, Cl, Br, CN, CH₃, OCH₃, SCH₃, CF₃ oder OCF₂H;

10 R³: Cl, NO₂, CO₂CH₃, CO₂CH₂CH₃, SO₂N(CH₃)₂, SO₂CH₃, SO₂CH₂CH₃, OCH₃,
or OCH₂CH₃;

15 R⁴: C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Haloalkenyl,
F, Cl, Br, NO₂, CO₂R¹², C(O)NR¹³R¹⁴, SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷,
C(O)R¹⁸ or L;

R⁵: H, F, Cl, Br oder CH₃;

20 R⁶: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Haloalkenyl, F, Cl, Br,
CO₂R¹², C(O)NR¹³R¹⁴, SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷, C(O)R¹⁸ or L;

R⁷: H, F, Cl, CH₃ oder CF₃;

R⁸: H, C₁-C₄-Alkyl oder Pyridyl;

25 R⁹: ist C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, F, Cl, Br, NO₂, CO₂R¹²,
SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷, OCF₂H, C(O)R¹⁸, C₂-C₄-Haloalkenyl oder L;

30 R¹⁰: H, Cl, F, Br, C₁-C₄-Alkyl or C₁-C₄-Alkoxy;
R¹¹: H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkoxy; Haloalkenyl, F,
Cl, Br, CO₂R¹² C(O)NR¹³R¹⁴, SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷, C(O)R¹⁸ oder L;

35 R¹²: C₁-C₄-Alkyl, ggf. substituiert durch Halogen, C₁-C₄-Alkoxy or
CN, Allyl oder Propargyl;

R¹³: H, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;

R¹⁴: C₁-C₄-Alkyl;

40 R¹⁵: H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Allyl oder Cyclopropyl;

R¹⁶: H oder C₁-C₄-Alkyl;

45 R¹⁷: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄ Haloalkyl, Allyl oder Propargyl;

6

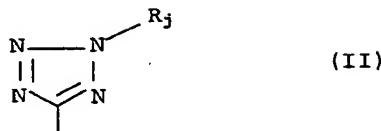
R¹⁸: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl or C₃-C₅-Cycloalkyl, ggf. substituiert durch Halogen;

n 0, 1 oder 2 ist;

5

L die Struktur II

10



hat, wobei

15

Rj: H oder C₁-C₃ Alkyl;

W: O oder S;

20

X: H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Haloalkylthio, C₁-C₄-Alkylthio, Halogen, C₂-C₅-Alkoxyalkyl, C₂-C₅-Alkoxyalkoxy, Amino, C₁-C₃-Alkylamino oder Di(C₁-C₃ alkyl)-Amino;

25

Y: H, C₁-C₄ Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Haloalkylthio, C₂-C₅-Alkoxyalkyl, C₂-C₅-Alkoxyalkoxy, Amino, C₁-C₃-Alkylamino, Di(C₁-C₃-Alkyl)-Amino, C₃-C₄-Alkenyloxy, C₃-C₄-Alkanyloxy, C₂-C₅-Alkylthioalkyl, C₂-C₅-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₅-Alkylsulfonylalkyl,

30

C₁-C₄-Haloalkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₃-C₅-Cycloalkyl, Azido, Fluor oder Cyano;

Z: CH oder N; ist,

und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

Nachstehend seien einige geeignete SU mit ihrem INN (International Nonproprietary Name) gemäß Pesticide Manual erwähnt:

40 ACC 322140;

Amidosulfuron;

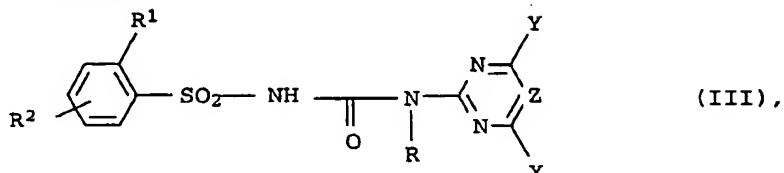
Azimsulfuron (N-[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]-carbonyl]-1-methyl-4-(2-methyl-2H-tetrazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-sulfonamid);

45

Bensulfuron-methyl (Methyl 2-[[[[[4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]methyl]benzoat);
Ethyl 2-[[[[4-chloro-6-methoxy-2-pyrimidinyl)-amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat (Chlorimuron ethyl);
5 2-Chloro-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]benzolsulfonamid (Chlorsulfuron);
Chlorsulfoxim;
Cinosulfuron;
Cyclosulfamuron;
10 Ethametsulfuron-methyl (Methyl 2-[[[[4-ethoxy-6-(methyl-amino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat);
Ethoxysulfuron;
Flazasulfuron;
15 Flupyralsulfuron (Methyl 2-[[[[4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]-6-(trifluormethyl)-3-pyridin-carboxylat);
Halosulfuron-methyl ;
Imazosulfuron;
20 Methyl 2-[[[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat (Metsulfuron methyl);
Nicosulfuron (2-[[[[4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]-N,N-dimethyl-3-pyridincarboxamid);
Oxasulfuron;
25 Primisulfuron (Methyl 2-[[[[4,6-bis(difluormethoxy)-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat);
Prosulfuron;
Pyrazosulfuron-ethyl (Ethyl 5-[[[[4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxy-
30 lat);
Rimsulfuron (N-[[4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl]-amino]carbonyl]-3-(ethylsulfonyl)-2-pyridinsulfonamid);
Sulfosulfuron;
Sulfometuron-methyl (Methyl 2-[[[[4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)-amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat());
35 Thifensulfuron-methyl (Methyl-3-[[[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-2-thiophen-carboxylat);
2-(2-Chlorethoxy)-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-
40 amino]carbonyl]benzolsulfonamid (Triasulfuron);
Tribenuron-methyl (Methyl 2-[[[[N-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-N-methylamino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat);
und
Triflusulfuron-methyl (Methyl 2-[[[[4-(dimethylamino)-6-
45 (2,2,2-trifluoroethoxy)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-carbonyl]-amino]sulfonyl]-3-methylbenzoat);

Besonders bevorzugt sind Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel III (entspricht der Formel I mit J=J₁) , wie sie z.B aus der EP-A 388 873, der EP-A 559 814, der EP-A 291 851 und der EP-A 446 743 bekannt sind :

5



10

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹ C₁-C₄-Alkyl, das eine bis fünf der folgenden Gruppen tragen kann: Methoxy, Ethoxy, SO₂CH₃, Cyano, Chlor, Fluor, SCH₃,

15 S(O)CH₃;

Halogen;

eine Gruppe ER¹⁹, in der E O, S oder NR²⁰ bedeutet;

20

COOR¹²;

NO₂;

25 S(O)_nR¹⁷, SO₂NR¹⁵R¹⁶, CONR¹³R¹⁴;

R² Wasserstoff, Methyl, Halogen, Methoxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy oder Methylthio,

30 Y F, CF₃, CF₂Cl, CF₂H, OCF₃, OCF₂Cl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;

X C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Alkylamino, Di-C₁-C₂-Alkylamino, Halogen, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy,

R Wasserstoff oder Methyl;

R¹⁹ C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, welche 1 bis 5 Halogenatome tragen können. Ferner bedeutet R¹⁹ im Falle, daß E für O oder NR²⁰ steht, noch Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Allylsulfonyl, Propargylsulfonyl oder Dimethylsulfamoyl;

45 R²⁰ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl

9

R¹² eine C₁-C₄-Alkylgruppe, welche bis zu drei der folgenden Reste tragen kann: Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Allyl oder Propargyl;

5 R¹⁷ eine C₁-C₄-Alkylgruppe, welche einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Allyl oder Propargyl;

10 R¹⁵ Wasserstoff, eine C₁-C₂-Alkoxygruppe oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe;

R¹⁶ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,

n 1 oder 2

15 z N, CH

Insbesondere bevorzugte Sulfonylharnstoffe der Formel III sind solche der allgemeinen Formel I, in denen J für J₁ steht und die restlichen Substituenten die folgende Bedeutung haben :

20 R¹ CO₂CH₃, CO₂C₂H₅, CO₂iC₃H₇, CF₃, CF₂H, OSO₂CH₃, OSO₂N(CH₃)₂, Cl, NO₂, SO₂N(CH₃)₂, SO₂CH₃ und N(CH₃)SO₂CH₃,

25 R² Wasserstoff, Cl, F oder C₁-C₂-Alkyl,

Y CF₂H, OCF₃, OCF₂Cl, CF₂Cl, CF₃ oder F,

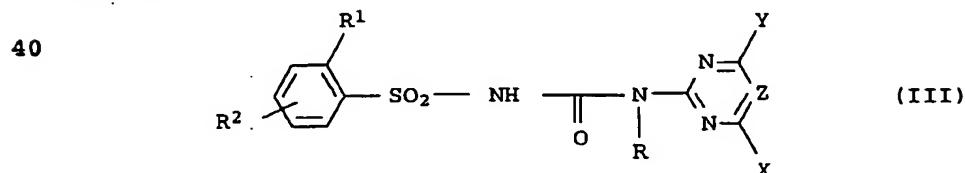
X OCH₃, OC₂H₅, OCF₃, OCF₂Cl; CF₃, Cl, F, NH(CH₃), N(CH₃)₂ oder C₁-C₂-Alkyl,

30 R⁵ Wasserstoff, und

z N oder CH.

35 Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel III sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle



10

Nr.	R ¹	R ²	R	Y	X	Z
1	CO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
2	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
3	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
4	NO ₂	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
5	SO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
10	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
11	Cl	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
12	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
13	OSO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
14	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
15	CF ₃	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
16	CF ₂ H	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
20	CO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
21	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
22	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
23	NO ₂	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
24	SO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
25	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
26	Cl	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
30	CF ₃	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
31	CF ₂ H	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
35	CO ₂ CH ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
36	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	F	OCH ₃	CH
40	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	F	OCH ₃	CH
41	NO ₂	H	H	F	OCH ₃	CH
42	SO ₂ CH ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
43	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	F	OCH ₃	CH
44	Cl	H	H	F	OCH ₃	CH
45	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
46						

Nr.	R ¹	R ²	R	Y	X	Z
33	OSO ₂ CH ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
34	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	F	OCH ₃	CH
35	CF ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
36	CF ₂ H	H	H	F	OCH ₃	CH
37	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
38	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
39	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
40	NO ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
41	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
42	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
43	Cl	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
44	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
45	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
46	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
47	CF ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
48	CF ₂ H	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
49	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
50	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
51	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
52	NO ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
53	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
54	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
55	Cl	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
56	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
57	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
58	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
59	CF ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
60	CF ₂ H	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
61	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
62	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
63	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
64	NO ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N

12

Nr.	R ¹	R ²	R	Y	X	Z
5	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	Cl	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
10	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	CF ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	CF ₂ H	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
15	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	NO ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	Cl	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
20	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	CF ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	CF ₂ H	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
25	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	NO ₂	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
30	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	Cl	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
35	CF ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	CF ₂ H	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
40	NO ₂	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	Cl	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
45	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	CF ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	CF ₂ H	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N

Nr.	R ¹	R ²	R	Y	X	Z
97	CO ₂ CH ₃	3-F	H	Cl	OCH ₃	CH
98	CF ₂ CF ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	N
99	CF ₂ CF ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	N
100	SO ₂ C ₂ H ₅	H	H	F	OCH ₃	CH

10 Selbstverständlich können als Komponente a) auch Mischungen mehrerer Sulfonylharnstoffe eingesetzt werden.

Als Komponente b) enthalten die erfindungsgemäßen Festformulierungen eines oder mehrere sulfat- oder sulfonathaltige Tenside.

15 Entsprechende Produkte sind beispielsweise beschrieben in McCuthon's, Emulsifiers and Detergents, Volume 1 1994, North American Edition, McCutheson Division, Glen Rock, NJ, USA, oder in Volume 2 des entsprechenden Werks (International Edition). Weiterhin sei genannt "Surfactants in Europe", A Directory of surface active agents available in Europe, 2. Auflage, 1989, Terg Data, Darlington, England.

20 Beispielhaft seien hier Alkylsulfate (Texapon®), Alkylsulfonate (Lutensit® A-PS, Hostapur® SAS, Witconate® NAS, Texapon® SCO) Alkylbenzolsulfonate (Lutensit® ALB-N - BASF, Rhodacal® - American Cyanamid), alpha-Olefinsulfonate (Witconate® AOS, Hostapur® OSB), Alkylpolyglykolethersulfonate, Alkylethersulfate (Witcolate®, Lutensit® A-ES) Alkylpolyglykolethersulfate, Polyoxyalkylen-alkylarylether-sulfate, Polyoxyalkylen-styrylethersulfate und Di-alkylsulfosuccinate (Lutensit® ABO - BASF, Aerosol® OT - American Cyanamid, Emcol® - Witco, Geropon® - Rhone Poulenc) sowie deren Na-, K-, Ca und Ammoniumsalze oder deren Mischungen genannt.

25 Besonders bevorzugt werden Alkylsulfonate, Paraffinsulfonate und Olefinsulfonate, die einen C₈-C₂₅, vorzugsweise einen C₁₀-C₂₀ - Alkylrest tragen. Entsprechende Produkte sind unter den Bezeichnungen Lutensit® A-PS (BASF AG), Hostapur® SAS 60, Hostapur® OS (beide Hoechst AG), Witconate® NAS 8, Witconate® AOS, Witconate® 3203, Witconate® 1840-X (alle Witco Corporation) oder Texapon® SCO (Henkel KGaA) kommerziell erhältlich.

30 Der Anteil der Komponente a) an den erfindungsgemäßen festen Mischungen liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 45 75 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

14

Der Anteil der sulfat oder sulfonathaltigen Tenside (Komponente b) liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 75, insbesondere 1 bis 50 und besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

5

Neben den Komponenten a) und b) können die erfindungsgemäßen festen Mischungen noch weitere, mit Sulfonylharnstoffen mischbare bzw. synergistisch wirksame andere Wirkstoffe enthalten. Entsprechende Produkte sind dem Fachmann bekannt und in der

10 Literatur beschrieben. Die folgenden Gruppen von weiteren Wirkstoffen seien beispielhaft unter Verwendung ihrer INN (in englischer Sprache) genannt :

c1: 1,3,4-Thiadiazole :

15 buthidazole, cyprazole;

c2: Amide:

allidochlor (CDAA), Benzoyleprop-ethyl, Bromobutide, chlorthiamid,

dimepiperate, dimethenamid, diphenamid, etobenzanid (benzchlomet),

20 flamprop-methyl, fosamin, isoxaben, monalide, naptalamé, pronamid (propyzamid), propanil;

c3: Aminophosphorsäuren:

bilanafos (bialaphos), buminafos, glufosinate-ammonium, glypho-

25 sate, sulfosate

c4: Aminotriazole:

Amitrol;

30 c5: Anilide:

ainolofos, mefenacet, thiafluamide;

c6: Aryloxyalkansäuren

2,4-D, 2,4-DB, clomeprop, dichlorprop, dichlorprop-P, (2,,4-DP-P),

35 fenoprop (2,4,5-TP), fluoroxypry, MCPA, MCPB, mecoprop,

mecoprop-P, napropamide, napropanilide, triclopyr;

c7: Benzoesäuren:

chloramben, dicamba;

40

c8: Benziothiadiazinone:

Bentazon;

c9: Bleacher:

45 clomazone (dimethazone), diflufenican, fluorochloridone, flupoxam, fluridone, pyrazolate, sulcotrione (chlor-mesulone) isoxa-

15

flutol, 2-(2'-Chlor-3'-Ethoxy-4'-ethylsulfonyl-benzoyl)-4-methyl-cyclohexan-1,3-dion;

c10: Carbamate:asulam, barban, butylate, carbetamide, chlorbufam,
5 chlorpropham, cycloate, desmedipham, diallate, EPTC, esprocarb,
molinate, orbencarb, pebulate, phenisopham, phenmedipham, pro-
pham, prosulfocarb, pyributicarb, sulfallate (CDEC), terbucarb,
thiobencarb (benthiocarb), tiocarbazil, triallate, vernolate;

10 c11: Chinolinsäuren:
quinclorac, quinmerac;

c12: Chloracetanilide:
acétochlor, alachlor, butachlor, butenachlor, diethatyl ethyl,
15 dimethachlor, dimethenamide (vgl. auch unter Kategorie c2) meta-
zachlor, metolachlor, pretilachlor, propachlor, prynachlor, ter-
buchlor, thenylchlor, xylachlor;

c13:Cyclohexenone:
20 alloxydim, caloxydim, clethodim, cloprooxydim, cycloxydim, sethoxydim, tralkoxydim, 2-{1-[2-(4-Chlor-phenoxy) propyloxyimino] butyl}-3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on;

25 c14: Dichlorpropionsäuren:
dalapon;

c15: Dihydrobenzofurane:
ethofumesate;
30 c16: Dihydrofuran-1-one:
flurtamone;

c17: Dinitroaniline:
35 benefin, butralin, dinitramin, ethalfluralin, fluchloralin, isopropalin, nitralin, oryzalin, pendimethalin, prodiamine, profluralin, trifluralin;

c18: Dinitrophenole:
40 bromofenoxim, dinoseb, dinoseb-acetat, dinoterb, DNOC;

16

c19: Diphenylether:

acifluorfen-sodium, aclonifen, bifenox, chlornitrofen (CNP), difenoxyuron, ethoxyfen, fluorodifen, fluoroglycofen-ethyl, fomesafen, furyloxyfen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxyfluorfen;

5

c20: Dipyridylene:

cyperquat, difenzoquat-methylsulfat, diquat, paraquat-dichlorid;

c21: Harnstoffe:

10 benzthiazuron, buturon, chlorbromuron, chloroxuron, chlortoluron, cumyluron, dibenzyluron, cycluron, dimefuron, diuron, dymron, ethidimuron, fenuron, fluormeturon, isoproturon, isouron, karbutilat, linuron, methabenzthiazuron, metobenzuron, metoxuron, monolinuron, monuron, neburon, siduron, tebuthiuron, trimeturon;

15

c22: Imidazole:

iscarbamide;

c23: Imidazolinone:

20 imazamethapyr, imazapyr, imazaquin, imazethabenz-methyl (imazame), imazethapyr, imazamox;

c24: Oxadiazole:

methazole, oxadiargyl, oxadiazone;

25

c25: Oxirane:

tridiphane

c26: Phenole:

30 bromoxynil, ioxynil;

c27: Phenoxypropionsäureester

clodinafop, cyhalofop-butyl, diclofop-methyl, fenoxaprop-ethyl, fenoxaprop-p-ethyl, fenthiapropethyl, fluazifop-butyl, fluazi-35 fop-p-butyl, haloxyfop-ethoxyethyl, haloxyfop-methyl, haloxyfop-p-methyl, isoxapryifop, propaquizafop, quinalofop-ethyl, guinalofop-p-ethyl, quinalofoptefuryl;

c28: Phenylessigsäuren:

40 chlorfenac (fenac);

c29: Phenylpropionsäuren:

chlorophenprop-methyl;

c30: Protoporphyrinogen-IX-Oxydase-Hemmer:
benzofenap, cinidon-ethyl, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, flu-
mipropyn, flupropacil, fluthiacet-methyl, pyrazoxyfen, sulfentra-
zone, thidiazimine, carfentrazone, azafenidin;

5

c31: Pyrazole:
nipyraclofen;

c32: Pyridazine:

10 chloridazon, maleic hydrazide, norflurazon, pyridate;

c33: Pyridincarbonsäuren:

clopyralid, dithipyr, picloram, thaizopyr;

15 c34: Pyrimidylether:

pyrithiobac-acid, pyrithiobac-sodium, pyriminobac-methyl, bispy-
ribenzoxim, bispyribac-sodium;

c35: Sulfonamide:

20 flumetsulam, metosulam, cloransulam-methyl, diclosulam;

c36: Triazine:

ametryn, atrazin, aziprotryn, cyanazine, cyprazine, desmetryn, di-
methamethryne, dipropetryn, eglinazin-ethyl, hexazinon, procya-
25 zine, prometon, prometryn, propazin, secbumeton, simazin, sime-
tryn, terbumeton, terbutryne, terbutylazin, trietazin, dimesyflam;

c37: Triazinone:

ethiozin, metamitron, metribuzin;

30

c38: Triazolcarboxamide:
triazofenamid;

c39: Uracile:

35 bromacil, lenacil, terbacil;

c40: Verschiedene :

benazolin, benfuresate, bensulide, benzofluor, butamifos, cafen-
strole, chlorthal-dimethyl (DCPA), cinmethylin, dichlobenil,
40 endothall, fluorbentrail, mefluidide, perfluidone, piperophos,
diflufenzopyr, diflufenzopyr-natrium

oder die umweltverträglichen Salze der vorstehend genannten Wirk-
stoffgruppen.

45

Bevorzugte weitere Wirkstoffe c) sind z.B.
bromobutide, dimethenamide, isoxaben, propanil.

18

glufosinate-ammonium, glyphosate, sulfosate,
mefenacet, thiafluamide,
2,4-D, 2,4-DB, dichlorprop, dichlorprop-P,
dichlorprop-P(2,4-DP-P), fluoroxypr, MCPA, mecoprop, mecoprop-P,
5 dicamba,
Bentazon,
clomazone, diflufenican, sulcotrione, isoxaflutole, phenmedipham,
thiobencarb,
quinchlorac, quinmerac,
10 acetochlor, alachlor, butachlor, metazachlor, metolachlor, preti-
lachlor,
butroxydim, caloxydim, clethodim, cycloxydim, sethoxydim, tralko-
xydim, 2-{1-[2-(4-Chlor-phenoxy) propyloxyimino] butyl}-3-hy-
droxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on,
15 pendimethalin,
acifluorfen-sodium, bifenoxy, fluoroglycofen-ethyl, fomesafen,
lactofen,
chlortoluron, cycluron, dymron, isoproturon, metabenzthiazuron,
imazaquin, imazamox, imazethabenz-methyl, imazethapyr,
20 bromoxynil, ioxynil,
clodinafop, cyhalofop-butyl, fenoxyprop-ethyl, fenoxaprop-
p-ethyl, haloxyfop-p-methyl,
cinidon-ethyl, flumiclorac-pentyl, carfentrazone, flumipropyn,
fluthiacet-methyl,
25 pyridate,
clopyralid,
bispipyribac-sodium, pyriminobac-methyl,
flumetsulam, metosulam,
atrazin, cyanazine, terbutylazine,
30 benazolin, benfuresate, cafenstrole, cinemthylin, ammonium-benta-
zon, cloquintocet, diflufenzopyr, diflufenzopyr-Natrium, pyraflu-
fen-ethyl.

Insbesondere bevorzugt sind folgende Verbindungen c):

35 2,4-D, Dichlorprop-P, MCPA, mecoprop-P,
dicamba,
bentazon,
diflufenican, sulcotrione,
40 quinchlorac,
caloxydim, cycloxydim, sethoxydim, 2-{1-[2-(4-Chlor-phenoxy)
propyloxyimino] butyl}-3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopy-
ran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on,
acifluorfen-sodium, fluoroglycofen-ethyl,
45 bromoxynil,
fenoxyprop-ethyl,
cinidon-ethyl,

19

Atrazin, terbutylazin,
ammonium-bentazon, cloquintocet,
thiafluamid, isoxaflutole, diflufenzopyr, diflufenzopyr-Na, car-
fentrazone, imazamox.

5

Ganz besonders bevorzugt sind folgende Verbindungen c):

2,4-D, dichlorprop-P, Mecoprop-P, MCPA, ammonium-bentazon, Bentazon, diflufenican, quinclorac, 2-{1-[2-(4-Chlor-phenoxy) propy-
10 loxyimino] butyl}-3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cy-
clohexen-1-on, caloxydim, cycloxydim, sethoxydim, fluoroglycofen-
ethyl, cinidon-ethyl, atrazin, terbutylazine, dicamba, diflufen-
zopyr und diflufenzopyr-Na.

15 Der Anteil der weiteren Wirkstoffe c), wenn solche vorhanden
sind, liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 75, vorzugs-
weise von 1 bis 60 Gew.% der Formulierung.

Neben den vorstehend beschriebenen Komponenten a), b) und c)
20 können die erfindungsgemäßen festen Mischungen noch an sich
bekannte Formulierungshilfsmittel enthalten.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen dabei die Alkali-, Erdalkali-
oder Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-,
25 Phenol-, Naphthalin- und Dibutynaphthalinsulfonsäure, sowie von
Fettsäuren, Alkylpolyglykoside, Kondensationsprodukte von sulfo-
niertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensa-
tionsprodukte des Naphtalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit
Phenol und Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Phenols oder
30 der Phenolsulfonsäure mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des
Phenols mit Formaldehyd und Natriumsulfit, Polyoxyethylenoctyl-
phenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol,
Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Iso-
35 tridecylalkohol, Fettalkohol/Ethylenoxid-Kondensate, ethoxylier-
tes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxylierte Triarylphe-
nole, Salze phosphatisierter Triarylphenolethoxylate Polyoxypropyl-
lenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester,
Ligninsulfat-Ablaugen oder Methylcellulose oder deren Mischungen
in Betracht.

40

Bei Mitverwendung oberflächenaktiver Stoffe liegt deren Anteil im
allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 25 Gew.%, bezogen auf das
Gesamtgewicht der festen Mischung.

45

20

Die erfindungsgemäßen festen Mischungen können auch zusammen mit Trägermaterialien verwendet werden. Beispielhaft seien als Trägerstoffe erwähnt:

5 Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kreide, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Thioharnstoff und Harnstoff, pflanzliche Produkte
10 wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver, Attapulgite, Montmorillonite, Glimmer, Vermiculite, synthetische Kieselsäuren und synthetische Calciumsilicate oder deren Mischungen.

15 Als weitere Zusatzstoffe in an sich üblichen Mengen können ferner eingesetzt werden:

Wasserlösliche Verbindungen oder Salze wie:

20 Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumacetat, Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumacetat, Ammoniumformiat, Ammoniumoxalat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenmonophosphat, Ammoniumnatriumhydrogenphosphat, Ammoniumthiocyanat, Ammoniumsulfamat oder Ammoniumcarbamat;

Bindemittel, wie:

30 Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat, Carboxymethylcellulose, Stärke, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polyvinylacetat oder deren Mischungen;

Schmiermittel, wie:

35 Mg-Stearat, Na-Stearat, Talkum oder Polyethylenglykol oder deren Mischungen;

Entschäumer, wie:

40 Silikonemulsionen, langkettige Alkohole, Phosphorsäureester, Acetylendiole, Fettsäuren oder fluororganische Verbindungen,

und

45 Komplexbildner, wie:

21

Salze der Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA), Salze der Trinitrotriessigsäure oder Salze von Polyphosphorsäuren oder deren Mischungen.

5 Die erfindungsgemäßen festen Mischungen können in Form von Pulver, Granulat, Briketts, Tabletten und ähnliche Formulierungsvarianten hergestellt werden. Neben Pulvern sind dabei Granulate besonders bevorzugt. Bei den Pulvern kann es sich um wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pulver handeln. Bei den Granulaten kann es sich um wasserlösliche oder wasserdispergierbare Granulate zum Einsatz in der Spritzapplikation oder um sog. Streugranulate zur Direktapplikation handeln. Die mittlere Teilchengröße der Granulate liegt im allgemeinen zwischen 200 µm und 2 mm.

15 15 Die erhaltenen Granulatformulierungen sind staubfreie, frei-fließende, nicht verbackende Produkte, die in kaltem Wasser gut löslich bzw. dispergierbar sind.

20 Aufgrund ihrer Eigenschaften können die Produkte leicht in größeren Mengen abgefüllt werden. Neben Gebinden wie Kunststoff-, Papier-, Laminatsäcken oder Beuteln können sie in Kartons oder anderen Bulk-Containern gehandhabt werden. Um eine Exposition des Anwenders weiter zu vermeiden, ist es möglich, die Produkte in 25 wasserlöslichen Folienbeuteln, wie z.B. Polyvinylalkohol-Folienbeuteln, zu verpacken, die direkt in den Spritztank gegeben werden und sich dort auflösen. Für solche wasserlöslichen Folien können eingesetzt werden u.a. Polyvinylalkohol oder Cellulose-Derivate wie Methylcellulose, Methyl-hydroxypropyl-cellulose 30 oder Carboxymethylcellulose. Durch Portionierung in anwendungsge- rechter Größe kommt der Anwender nicht mehr mit dem Produkt in Berührung. Vorzugsweise werden die wasserlöslichen Beutel in einer wasserdampfundurchlässigen äußeren Hülle wie Polyethylen-Folie, polyethylen-laminiertes Papier oder Alufolie verpackt.

35 35 Die erfindungsgemäßen Festformulierungen lassen sich nach verschiedenen, dem Fachmann bekannten Verfahren herstellen.

Als bevorzugte Herstellverfahren für die genannten Formulierungen 40 sind die Extrudergranulation, Sprühtrocknung, Wirbelschichtagglomeration, Mischergranulation und die Tellergranulation zu nennen.

Besonders geeignet ist die Wirbelschichtgranulation (WSG). Je 45 nach gewünschter Zusammensetzung der Formulierung wird eine wässrige Lösung, Emulsion oder Suspension, die alle Rezeptur-

22

bestandteile enthält, in einer WSG-Apparatur versprüht und agg-
lomiert.

Wahlweise können aber auch Wirkstoffsalze und/oder anorganische
5 Ammoniumsalze in der Apparatur vorgelegt werden und mit einer
Lösung oder Emulsion/Suspension der restlichen Rezepturbestand-
teile besprührt und dabei agglomiert werden. Ferner ist es
möglich, wässrige Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, die
bestimmte Rezepturbestandteile enthalten, nacheinander auf ein
10 Wirkstoffgranulat, ein Wirkstoffsalz und/oder ein anorganisches
Ammoniumsalz aufzutragen und so verschiedene umhüllende Schichten
zu erhalten.

Im allgemeinen erfolgt im Zuge der Wirbelschichtgranulierung eine
15 ausreichende Trocknung des Granulats. Es kann jedoch vorteilhaft
sein, der Granulation einen separaten Trocknungsschritt im glei-
chen oder in einem separaten Trockner nachzuschalten. Im Anschluß
an die Granulation/Trocknung wird das Produkt abgekühlt und ge-
siebt.

20

Ein weiteres besonders geeignetes Verfahren ist die Extrudergra-
nulation. Zur Extrudergranulierung eignen sich vorzugsweise
Korb-, Radial- oder Dome-Extruder mit geringer Verdichtung des
Granulatkorns.

25

Zur Granulation wird eine Feststoffmischung in einem geeigneten
Mischer mit einer Granulierflüssigkeit angeteigt, bis eine extru-
dierbare Masse entsteht. Diese wird in einem der genannten Ex-
truder extrudiert. Zur Extrusion werden Lochgrößen zwischen 0,3
30 und 3 mm verwendet (vorzugsweise 0,5-1,5mm). Als Feststoffmis-
chungen dienen Gemische aus Wirkstoffen, Formulierungshilfsmit-
teln und ggf. wasserlöslichen Salzen. Diese werden im allgemeinen
vorgemahlen. Teilweise ist es ausreichend, wenn nur die wasser-
unlöslichen Stoffe in geeigneten Mühlen vorgemahlen werden.

35

Als Granulierflüssigkeit eignet sich Wasser, die erfindungs-
gemäßem sulfat- oder sulfonathaltigen Tenside oder wässrige
Lösungen davon. Weiterhin geeignet sind wässrige Lösungen von
anorg. Salzen, nichtionischen Tensiden, anionischen Tensiden,
40 Lösungen von Bindemitteln wie Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalko-
hol, Carboxymethylcellulose, Stärke, Vinylpyrrolidin/Vinylacetat-
Copolymere, Zucker, Dextrin oder Polyethylenglykol. Nach Extrud-
ergranulation wird das erhaltene Granulat getrocknet und ggf. ge-
siebt um von Grob- und Feinanteil abzutrennen.

45

Vergleichsbeispiel 1:

Eine Vormischung bestehend aus:

5 73,1 g SU 1 (Verbindung Nr. 47 aus Tabelle 1) (techn. 95,7%)
8 g Tamol^R NH
17,9 g Ufoxane^R 3A

wurde gemischt und in einer Rotorschneilmühle vermahlen.

10

Im weiteren wurden:

7,1 g Vormischung
5 g Extrusil^R (Degussa)
15 77,9 g Ammoniumsulfat

in einem Moulinette Haushaltsmischer mit 24g Klearfac^R AA-270 als 50%ige wässrige Lösung vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, Fitzpatrick Europe) extrudiert.
20 Die erhaltenen feuchten Granulate wurden im Trockenschrank getrocknet.

Vergleichsbeispiel 2

25 Eine Vormischung bestehend aus:

73,1 g SU 1 (techn. 95,7%)
8 g Tamol^R NH
17,9 g Ufoxane^R 3A

30

wurde gemischt und in einer Rotorschneilmühle vermahlen.

Im weiteren wurden:

35 7,1 g Vormischung
15 g Extrusil^R (Degussa)
77,9 g Ammoniumsulfat

in einem Moulinette Haushaltsmischer mit 23g Armoblem^R 557 als 40 50%ige wässrige Lösung vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden im Trockenschrank getrocknet.

24

Vergleichsbeispiel 3

Eine Vormischung bestehend aus:

5 73,1 g SU 1 (techn. 95,7%)
8 g Tamol^R NH
17,9 g Ufoxane^R 3A

wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen.

10

Im weiteren wurden:

7,1 g Vormischung
15 g Extrusil^R (Degussa)
15 77,9 g Ammoniumsulfat

in einem Moulinette Haushaltsmischer mit 29g Lutensol^R ON 80 als 50%ige wässrige Lösung vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, Fitzpatrick Europe) extrudiert.

20 Die erhaltenen feuchten Granulate wurden im Trockenschrank getrocknet.

Vergleichsbeispiel 4

25 Eine Mischung bestehend aus:

6,9 g Metsulfuron-Methyl (techn. 99%)
3 g Tamol^R NH
6 g Ufoxane^R 3A
30 15 g Extrusil^R
43,1 g Ammonsulfat

wurde intensiv vermischt und mittels einer Laborrotorschnellmühle vermahlen. Die erhaltene Pulvermischung wurde in einem Planetenmischer (Kenwood Chef) mit 17 Teilen Lutensol^R ON 30 vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (DGL-1, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden in einem Wirbelbetttrockner getrocknet.

40 Beispiel 1

Eine Vormischung bestehend aus:

73,1 g SU 1 (techn. 95,7%)
45 8 g Tamol^R NH
17,9 g Ufoxane^R 3A

25

wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen.

Im weiteren wurden:

5 7,1 g Vormischung
5 g Tamol^R NH
58,9 g Ammoniumsulfat
3 g Sipernat^R 22
25 g Lutensit^R A-LBN
10 1 g Antischaumemulsion SRE

in einem Moulinette Haushaltsmischer mit 14 ml Wasser angeteigt.
Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate
15 wurden im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 2

Eine Vormischung bestehend aus:

20 73,1 g SU 1 technisch
17,9 g Ufoxane^R 3A
8 g Tamol^R NH

25 wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen.

Im weiteren wurden:

7,1 g Vormischung
30 15 g Extrusil^R
52,9 g Ammoniumsulfat
25 g Lutensit^R A-PS

in einem Moulinette Haushaltsmischer mit 14 ml Wasser angeteigt.
35 Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 3

40

Eine Vormischung bestehend aus:

73,1 g SU 1 (techn. 95,7%)
8 g Tamol^R NH
45 17,9 g Ufoxane^R 3A

26

wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen.

Im weiteren wurden:

5 7,1 g Vormischung
15 g Extrusil^R (Degussa)
52,9 g Kaliumsulfat
24 g Lutensit^R AP-S

10 in einem Moulinette Haushaltsmischer vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden im Trockenschrank getrocknet.

15 Beispiel 4

Eine Mischung bestehend aus:

5,1 g SU 1 (techn. 98,54%)
20 3 g Tamol^R NH
6 g Ufoxane^R 3A
15 g Extrusil^R (Degussa)
44,9g Ammoniumsulfat

25 wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen.

Das erhaltene Pulver wurde in einem Moulinette Haushaltsmischer mit 25g Witconate^R 3203 und 1 g Antischaummittel SRE vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, 30 Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 5

35 Eine Mischung bestehend aus:

5,1 g SU 1 (techn. 98,54%)
3 g Tamol^R NH
6 g Ufoxane^R 3A
40 15 g Extrusil^R (Degussa)
44,9 g Ammoniumsulfat

wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen. Das erhaltene Pulver wurde in einem Moulinette Haushaltsmischer mit 25g 45 Witconate^R NAS 8 und 1 g Antischaummittel SRE vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, Fitz-

27

patrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden im Trockenschränk getrocknet.

Beispiel 6

5

Eine Vormischung bestehend aus:

5,1g SU 1 (techn. 98,5%)
3,1g Cinidon-Ethyl (techn. 98%)
10 1g Tamol^R NH
2g Ufoxane^R 3A
15g Extrusil^R (Degussa)
47,8g Ammoniumsulfat

15 wurde gemischt und in einer Strahlmühle vermahlen.

Im weiteren wurden:

74g Vormischung
20 25g Lutensit^R APS (Alkylsulfonat, BASF AG, techn. 65%)
1g Antischäummittel SRE

in einem Planetenmischer (Kenwood-Chef) vermischt und mit insgesamt 6,5g Wasser (bezogen auf 100g Produkt) versetzt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (DGL-1, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden in einem Wirbelbetttrockner getrocknet. Man erhält ein gut dispergierendes Granulat.

30 Beispiel 7

Eine Vormischung bestehend aus:

5,1 g SU 1 (techn. 98,5%)
35 3,1 g Cinidon-Ethyl (techn. 98%)
1 g Tamol^R NH
2 g Ufoxane^R 3A
15 g Extrusil^R (Degussa)
47,8 g Ammoniumsulfat

40

wurde gemischt und in einer Strahlmühle vermahlen.

Im weiteren wurden:

45

28

74 g Vormischung
 22,5 g Lutensit^R APS (Alkylsulfonat, BASF AG, techn. 65%)
 1 g Antischaummittel SRE

5 in einem Planetenmischer (Kenwood-Chef) vermischt und mit insgesamt 5 g Wasser (bezogen auf 100 g Produkt) versetzt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (DGL-1, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden in einem Wirbelbetttrockner getrocknet. Man erhielt ein gut dispergiertes Granulat.

Beispiel 8

Eine Vormischung bestehend aus:

15 6 g SU1
 10 g Clefoxydim-Lithium
 10 g Extrusil^R
 10 g Harnstoff
 20 3 g Morwet^R EFW
 1 g Aerosol^R OT B
 40 g Tamol^R NH

wurde intensiv vermischt und mittels einer Luftstrahlmühle 25 vermahlen. Die so erhaltene Pulvermischung wurde in einem Planetenmischer (Kenwood Chef) mit 20 Teilen Lutensit^R APS vermischt. Zur Erzeugung einer extrudierfähigen Masse wurden weiterhin 1,8% Wasser zugegeben. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (DGL-1, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden in einem Wirbelbetttrockner 30 getrocknet.

Beispiel 9

35 Eine Mischung bestehend aus:

6,9 g Metsulfuron-Methyl (techn. 99%)
 3 g Tamol^R NH
 6 g Ufoxane^R 3A
 40 15 g Extrusil^R
 43,1 g Ammonsulfat

wurde intensiv vermischt und mittels einer Laborrotorschnellmühle 45 vermahlen. Die erhaltene Pulvermischung wurde in einem Planetenmischer (Kenwood Chef) mit 25 Teilen Lutensit^R APS vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (DGL-1, Fitzpatrick

Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden in einem Wirbelbetttrockner getrocknet.

Die nachstehende Tabelle erläutert die in den Beispielen eingesetzten Komponenten:

Tabelle 2:

	Name	chem. Bezeichnung	Bezugsquelle
10	Tamol ^R NH	Naphthalinsulfosäure-Formaldehyd-Kondensat	BASF AG
15	Ufoxane ^R 3A	Na-Ligninsulfonat	Borregaard
20	Morwet ^R D425	Naphthalinsulfosäure-Formaldehyd-Kondensat	BASF AG
25	Wettol ^R NT 1	Alkyl-Naphthalinsulfonat	BASF AG
30	Extrusil ^R	hochdisperzes Calciumsilicat	Degussa
35	Sipernat ^R 22	hochdisperse Kieselsäure	Degussa
40	Antischäummittel SRE	Silikonölemulsion	Wacker-Chemie
45	Lutensol ^R ON 30	Fettalkoholethoxylat (3EO)	BASF AG
	Lutensol ^R ON 60	Fettalkoholethoxylat (6EO)	BASF AG
	Lutensol ^R ON 80	Fettalkoholethoxylat (8EO)	BASF AG
	Lutensit ^R A-PS	Na-Alkansulfonat	BASF AG
	Lutensit ^R A-LBN	Na-Alkylbenzolsulfonat	BASF AG
	Armoblem ^R 557	ethoxyliertes Fettamin	Akzo
	Klearfac ^R AA-270	phosphatiertes Fettalkoholethoxylat	BASF Corporation
	Morwet ^R EFW	Anionischer Netzmittel-Blend	Witco
	Witconate 3203	Na-alpha-Olefinsulfonat	Witco
	Witconate NAS 8	Na-Alkansulfonat	Witco
	Aerosol OT-B	Na-Dioctylsulfosuccinat	American Cyanamid
	SU-1	Verb. 47 aus Tabelle 1	

30

Name	chem. Bezeichnung	Bezugsquelle
5 Clefoxydim	2-[1-[2-(4-Chlorphenoxy)-propyloxyamino]-butyl]-5-tetrahydrothiopyran-3-yl-cyclohexan-1,3-dion	
10 Cinidon-ethyl	Ethyl-(Z)-2-chlor-3-[2-chlor-5-(4,5,6,7-tetrahydro-1,3-dioxoisooindol-2-yl)-phenyl]acrylat	

Prüfmethoden

15 Der Wirkstoffgehalt an SU der Formulierungen gemäß den vorstehenden Beispielen wurde jeweils mittels quantitativer HPLC bestimmt, und wird in Tabelle 3 in Prozent angegeben.

Versuche zur Lagerstabilität:

20 Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden Proben der jeweiligen Formulierung gemäß den Beispielen 1-9 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 4 für eine bestimmte Zeit (14 d oder 42 d) in fest verschlossenen Glasgefäßen bei der jeweils angegebenen Temperatur 25 (40 °C, 50 °C bzw. 54 °C) gelagert. Anschließend werden die Proben untersucht und mit dem Vergleichswert zu Beginn der Lagerung (Nullwert) verglichen. Der Wirkstoffgehalt wird als relativer Anteil des SU, bezogen auf den Nullwert (in Prozent) angegeben. Die Lagerversuche wurden in Anlehnung an die Methode CIPAC MT 46 30 durchgeführt. Dabei wird die Langzeitstabilität eines Produkts durch Kurzlagerung bei erhöhter Temperatur abgeschätzt.

Tabelle 3 gibt die Ergebnisse aus der Bestimmung der Lagerstabilität der hergestellten festen Mischungen aus den Beispielen 1-9 35 und den Vergleichsbeispielen 1-4 wieder.

Die Ergebnisse zeigen die überlegenen Eigenschaften der erfundungsgemäßen festen Mischungen.

40

45

31

Tabelle 3:

Bsp.-Nr.	Adjuvant	Wirkstoffgehalt in Gew.%	rel. Wirkstoffgehalt SU nach 14 d, 54°C
5	V1 Klearfac® AA-270	4,3	0
	V2 Armoblem® 557	3,9	13
	V3 Lutensit® ON 60	3,2	14
10	V4 Lutensol® ON 30	7,3	48
	1 Lutensit® A-LBN	5	90
	2 Lutensit® A-PS	5,1	88
	3 Lutensit® A-PS	5,5	100
15	4 Witconate® 3203	5,5	93
	5 Witconate® NAS 8	5,6	90
	6 Lutensit® A-PS	5,38	95
	7 Lutensit® A-PS	5,57	94 ¹
20	8 Lutensit® A-PS	6,4	100
	9 Lutensit® A-PS	7,3	69

¹ gemessen nach 30 Tagen Lagerung bei 50 °C

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Feste Mischungen, enthaltend

5

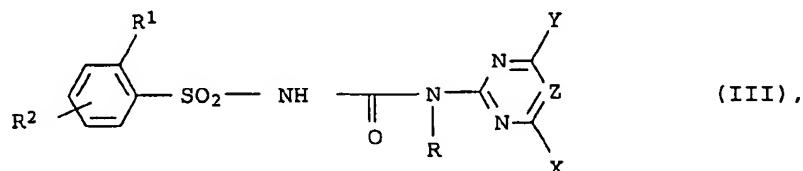
a) einen Wirkstoff aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe,
und

b) ein sulfat- oder sulfonathaltiges Tensid.

10

2. Feste Mischung nach Anspruch 1, enthaltend einen Sulfonyl-
harnstoff der Formel I

15



20 wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹ C₁-C₄-Alkyl, das eine bis fünf der folgenden Gruppen tragen kann: Methoxy, Ethoxy, SO₂CH₃, Cyano, Chlor, Fluor, SCH₃, S(O)CH₃;

25

Halogen;

eine Gruppe ER¹⁹, in der E O, S oder NR²⁰ bedeutet;

30

COOR¹²;

NO₂;

S(O)_nR¹⁷, SO₂NR¹⁵R¹⁶, CONR¹³R¹⁴;

35

R² Wasserstoff, Methyl, Halogen, Methoxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Methylthio,

40

Y F, CF₃, CF₂Cl, CF₂H, OCF₃, OCF₂Cl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;

X C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Alkylamino, Di-C₁-C₂-Alkylamino, Halogen, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy,

45

R Wasserstoff oder Methyl;

33

R¹⁹ C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, welche 1 bis 5 Halogenatome tragen können. Ferner bedeutet R¹⁹ im Falle, daß E für O oder NR²⁰ steht, noch Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Allyl-sulfonyl, Propargylsulfonyl oder Dimethylsulfamoyl;

5 R²⁰ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl

10 R¹² eine C₁-C₄-Alkylgruppe, welche bis zu drei der folgenden Reste tragen kann: Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Allyl oder Propargyl;

15 R¹⁷ eine C₁-C₄-Alkylgruppe, welche einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Allyl oder Propargyl;

15 R¹⁵ Wasserstoff, eine C₁-C₂-Alkoxygruppe oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe;

20 R¹⁶ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,

20 n 1 - 2

25 Z N, CH

25

3. Feste Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend einen weiteren herbiziden Wirkstoff c).
4. Feste Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend 30 0,5 bis 75 Gew.% der Komponente a).
5. Feste Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthalten 1 bis 50 Gew.% der Komponente b)..
- 35 6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pflanzen und/oder die von den Pflanzen freizuhalende Fläche mit einer herbizid wirksamen Menge einer festen Mischung gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 40 7. Verfahren zur Herstellung von Herbizidformulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Sulfonylharnstoff mit einem sulfat- oder sulfonathaltigen Tensid mischt.

34

Feste Mischungen auf der Basis von Sulfonylharnstoffen und
Adjuvantien

5 Zusammenfassung

Feste Mischungen, enthaltend

- a) einen Wirkstoff aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, und
10 b) ein sulfat- oder sulfonathaltiges Tensid.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/00413

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N47/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	EP 0 764 404 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26 March 1997 see claims ---	1-7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8721 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C02, AN 87-146807 XP002067319 & JP 62 084 004 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD) cited in the application see abstract ---	1-7 -/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

8 June 1998

Date of mailing of the International search report

23/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 98/00413

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9346 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 93-365099 XP002067320 & JP 05 271 021 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD) see abstract ---	1-7
X	EP 0 367 887 A (CIBA GEIGY AG) 16 May 1990 see claims 1,8 ---	1-7
X	WO 90 00007 A (DU PONT) 11 January 1990 see claims 11-15 see page 3, line 16 - line 29 ---	1-7
X	WO 91 04666 A (HOECHST AG) 18 April 1991 see page 13, line 27 - line 34 see page 14, line 11 - page 15, line 4 ----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP 98/00413	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0764404	A 26-03-1997	JP 9143015 A NZ 299408 A		03-06-1997 27-07-1997
EP 0367887	A 16-05-1990	US 4933000 A AU 625412 B AU 2588688 A CA 1333225 A DE 3888834 D ES 2061726 T JP 2048506 A JP 2519519 B KR 9707931 B MX 173842 B		12-06-1990 09-07-1992 08-02-1990 29-11-1994 05-05-1994 16-12-1994 19-02-1990 31-07-1996 19-05-1997 30-03-1994
WO 9000007	A 11-01-1990	AT 110930 T AU 626551 B AU 3691189 A CA 1337458 A CN 1039948 A DE 68918098 D DE 68918098 T DK 306390 A EP 0422026 A GR 1000769 B HU 208610 B IE 65917 B JP 2538084 B JP 3505451 T LT 685 A,B LV 10360 A,B PT 90991 A,B SK 390489 A RU 2093028 C TR 24956 A US 5180587 A		15-09-1994 06-08-1992 23-01-1990 31-10-1995 28-02-1990 13-10-1994 16-02-1995 15-02-1991 17-04-1991 30-12-1992 28-12-1993 29-11-1995 25-09-1996 28-11-1991 31-01-1995 20-02-1995 29-12-1989 14-01-1998 20-10-1997 01-09-1992 19-01-1993
WO 9104666	A 18-04-1991	DE 3933543 A CN 1051287 A EP 0494988 A EP 0809938 A		11-04-1991 15-05-1991 22-07-1992 03-12-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 98/00413

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9104666 A		EP 0818146 A		14-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/00413

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A01N47/36		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A01N.		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	EP 0 764 404 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26. März 1997 siehe Ansprüche	1-7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8721 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C02, AN 87-146807 XP002067319 & JP 62 084 004 A (KUMIAI CHEM IND CO LTD) in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung	1-7
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeschaut) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 		
<ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist 		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
8. Juni 1998		23/06/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter
		Decorte, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/00413

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9346 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 93-365099 XP002067320 & JP 05 271 021 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD) siehe Zusammenfassung ----	1-7
X	EP 0 367 887 A (CIBA GEIGY AG) 16.Mai 1990 siehe Ansprüche 1,8 ----	1-7
X	WO 90 00007 A (DU PONT) 11.Januar 1990 siehe Ansprüche 11-15 siehe Seite 3, Zeile 16 - Zeile 29 ----	1-7
X	WO 91 04666 A (HOECHST AG) 18.April 1991 siehe Seite 13, Zeile 27 - Zeile 34 siehe Seite 14, Zeile 11 - Seite 15, Zeile 4 -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inn. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/00413

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0764404 A	26-03-1997	JP 9143015 A NZ 299408 A		03-06-1997 27-07-1997
EP 0367887 A	16-05-1990	US 4933000 A AU 625412 B AU 2588688 A CA 1333225 A DE 3888834 D ES 2061726 T JP 2048506 A JP 2519519 B KR 9707931 B MX 173842 B		12-06-1990 09-07-1992 08-02-1990 29-11-1994 05-05-1994 16-12-1994 19-02-1990 31-07-1996 19-05-1997 30-03-1994
WO 9000007 A	11-01-1990	AT 110930 T AU 626551 B AU 3691189 A CA 1337458 A CN 1039948 A DE 68918098 D DE 68918098 T DK 306390 A EP 0422026 A GR 1000769 B HU 208610 B IE 65917 B JP 2538084 B JP 3505451 T LT 685 A,B LV 10360 A,B PT 90991 A,B SK 390489 A RU 2093028 C TR 24956 A US 5180587 A		15-09-1994 06-08-1992 23-01-1990 31-10-1995 28-02-1990 13-10-1994 16-02-1995 15-02-1991 17-04-1991 30-12-1992 28-12-1993 29-11-1995 25-09-1996 28-11-1991 31-01-1995 20-02-1995 29-12-1989 14-01-1998 20-10-1997 01-09-1992 19-01-1993
WO 9104666 A	18-04-1991	DE 3933543 A CN 1051287 A EP 0494988 A EP. 0809938 A		11-04-1991 15-05-1991 22-07-1992 03-12-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inventiones Aktenzeichen
PCT/EP 98/00413

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9104666 A		EP 0818146 A JP 5500671 T MX 172850 B	14-01-1998 12-02-1993 17-01-1994